

Élaboration de matériaux hybrides fonctionnalisés de type MOF pour l'extraction sélective de l'uranium

D. Rinsant, E. Andreiadis, M. Carboni, Daniel Meyer

▶ **To cite this version:**

D. Rinsant, E. Andreiadis, M. Carboni, Daniel Meyer. Élaboration de matériaux hybrides fonctionnalisés de type MOF pour l'extraction sélective de l'uranium. Journées Scientifiques de Marcoule (JSM 2018), Jun 2018, Bagnols-sur-Cèze, France. cea-02338589

HAL Id: cea-02338589
https://cea.hal.science/cea-02338589

Submitted on 4 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Elaboration de matériaux hybrides fonctionnalisés de type MOF pour l'extraction sélective de l'uranium

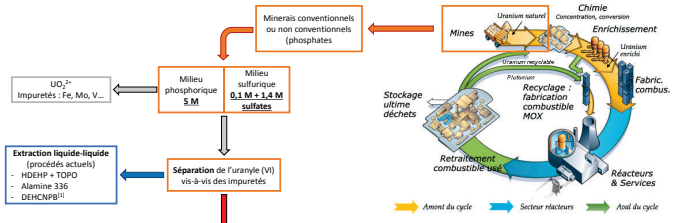
D.Rinsant[1*], E.Andreiadis[1], M.Carboni[2], D.Meyer[2]

[1] CEA Marcoule, Division de l'Energie Nucléaire, Département de Radiochimie et des Procédés, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

[2] CEA Marcoule, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

*damien.rinsant@cea.fr

Amont du cycle du combustible : Extraction de l'uranium des minerais en milieu acide



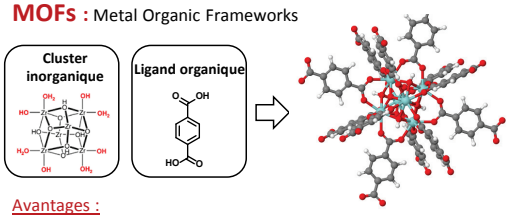
Cycle du combustible nucléaire

Limites actuelles des procédés solides-liquides :

- Affinité pour l'uranium et sélectivité vis-à-vis des impuretés
- Organisation des matériaux et diffusion des ions peu contrôlées

[1]M. Miguirditchian et al., *Solvent Extr. Ion Exch.* **2016**, *34*, 274-289.
[2] E. Rosenberg et al., *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2016**, *60*, 59-77.
[3] M. Carboni et al., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2396-2402.

MOFs : Metal Organic Frameworks



Avantages :

- Matériaux hybrides **poreux et organisés**
- Haute surface spécifique
- Fonctionnalisation aisée du matériaux avec des motifs extractants[5]
- Identification facilitée par la cristallinité (DRX)

Point faible pour l'extraction de l'uranium :

- **Faible résistance** en milieu acide

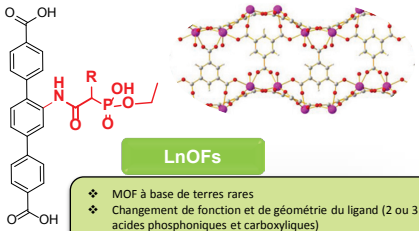
[4]F. Ragon et al., *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 7135-7143.
[5]H. Saleem et al., *Microporous and Mesoporous Materials.* **2016**, *221*, 238-244.

Objectifs

- **Extraire l'uranium** de manière efficace et sélective à partir de solutions issues des procédés miniers
- Développer de nouveaux matériaux **stables et résistants** en milieu aqueux, acide et complexant
- **Fonctionnaliser** les matériaux par des motifs extractants de l'ion UO_2^{2+}
- Comprendre les modes de **coordination de l'uranium** et les facteurs qui influencent l'affinité et la sélectivité

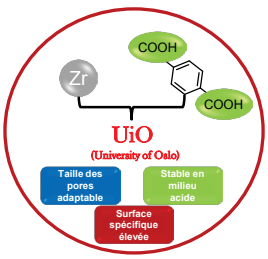
Challenges

- Contrôler la **diffusion** de l'uranium au sein du matériau
- Dépasser les **capacités d'extraction** des matériaux actuels
- Augmenter la **sélectivité** pour l'uranium vis-à-vis des impuretés



LnOFs

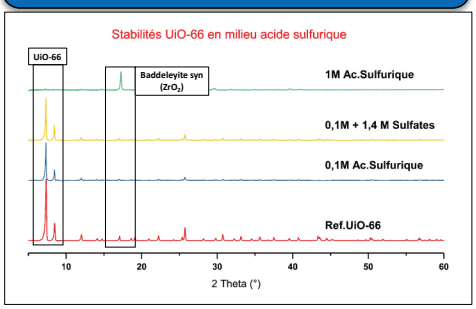
- MOF à base de terres rares
- Changement de fonction et de géométrie du ligand (2 ou 3 fonctions, acides phosphoniques et carboxyliques)
- Tests préliminaires de stabilité en milieu phosphorique encourageants

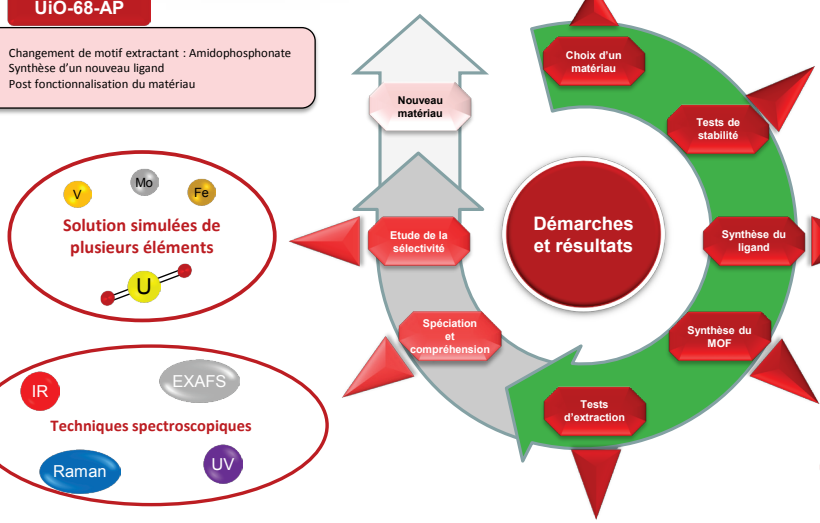


UiO-68-AP

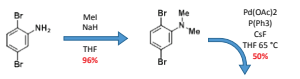
- Changement de motif extractant : Amidophosphonate
- Synthèse d'un nouveau ligand
- Post fonctionnalisation du matériau

- Stabilité confirmée entre 1 h et 24 h dans : l'acide sulfurique 0,1 M (+ 1,4 M en sulfate) et l'acide phosphorique 0,01 M
- Destruction du matériau pour former du ZrO_2 pour des concentrations plus élevées en acide

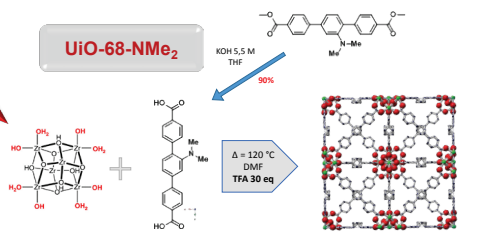




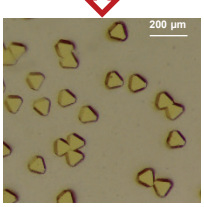
Stratégie de synthèse en 3 étapes



UiO-68-NMe$_2$



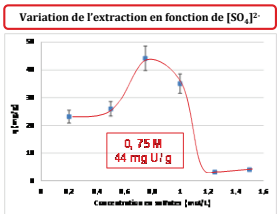
Structure à partir de la DRX sur monocristal



- 5 mg / 5 mL
- $[UO_2^{2+}]$ = 15 à 1000 mg/L
- [SO42-] = 0,2 à 1,5 mol/L
- Temps = 0,5 à 24 h
- pH = 2

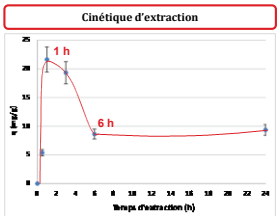
- Échange dans l'eau (24 h)
- Pré-équilibration en milieu acide
- Agitation sur roue (rotation lente) ou par plateforme vibrante (rotation rapide)
- Analyse des solutions avant et après contact par ICP-AES

Variation de l'extraction en fonction de $[SO_4]^{2-}$



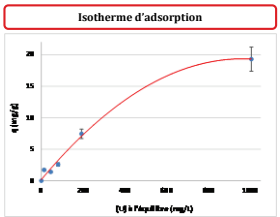
- Maximum d'adsorption à 0,75 M en sulfates : → 44 mg U / g de MOF
- Aucune extraction de l'uranyle à plus de 1,25 M en sulfates

Cinétique d'extraction



- Maximum d'extraction entre une heure et trois heures
- Relargage de l'uranium à partir de 6 heures : →Destruction partielle du matériau ? →Compétition entre l'extraction des sulfates et des complexes d'U ?

Isotherme d'adsorption



- Fit avec l'isotherme de langmuir pour les premiers points : →R^2 = 0,9949 →$q_{max\ théorique}$ = 357,14 mg /g

Conclusions

- Confirmation de la stabilité des MOFs type UiO dans les conditions des minerais conventionnels
- Synthèse d'un MOF type UiO-68 fonctionnalisé par une amine tertiaire
- Optimisation d'un protocole d'extraction par des matériaux de type MOF
- Tests d'extraction en fonction de la concentration en sulfates, de la cinétique et isotherme d'adsorption

Perspectives

- Approfondir et confirmer les résultats d'extractions → Minéralisation et désextraction
- Investigation de l'interaction MOF/uranium → Techniques spectroscopiques
- Etude de la sélectivité vis-à-vis des impuretés (Fe, Mo, V...)
- Développement d'un nouveau matériau → Fonction amidophosphonate
- Tests d'extraction avec le nouveau matériau